

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

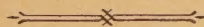
Alexandre REVCOLEVSCHI

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES



SUJET DE LA THÈSE :

Sur l'application d'une méthode de chauffage par
concentration de rayonnement à la diffractométrie
X jusqu'à 3000°C et à la croissance cristalline à
très haute température.



Soutenue le 16 décembre 1969 devant la Commission d'Examen.

M. G. CHAUDRON	Président
M. J. WYART	} Examineurs
M. J. BENARD	
M. R. COLLONGUES	

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

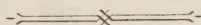
présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

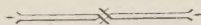
Alexandre REVCOLEVSCHI

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES



SUJET DE LA THÈSE :

Sur l'application d'une méthode de chauffage par concentration de rayonnement à la diffractométrie X jusqu'à 3000°C et à la croissance cristalline à très haute température.



Soutenue le 16 décembre 1969 devant la Commission d'Examen.

M. G. CHAUDRON	Président
M. J. WYART	Examineurs
M. J. BENARD	
M. R. COLLONGUES	

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41552201_0041

THÈSE

LABORATOIRE DE CHIMIE APPLIQUÉE DE L'ÉTAT SOLIDE
DU CENTRE D'ÉTUDES DE CHIMIE MÉTALLURGIQUE

(Professeur R. COLLONGUES)

15, rue Georges-Urbain — 94 - Vitry-sur-Seine

SUR L'APPLICATION D'UNE MÉTHODE DE CHAUFFAGE PAR CONCENTRATION DE RAYONNEMENT A LA DIFFRACTOMÉTRIE X JUSQU'À 3 000° C ET A LA CROISSANCE CRISTALLINE A TRÈS HAUTE TEMPÉRATURE (*)

Par

A. REVCOLEVSCHI

On rencontre dans la bibliographie de nombreuses données sur les structures et les propriétés des matériaux réfractaires mais les divergences entre les résultats des différents expérimentateurs sont généralement considérables.

On peut les attribuer à deux causes essentielles.

1° Les caractéristiques d'un matériau sont généralement mesurées à la température ordinaire et non dans les conditions d'utilisation à haute température. Les déterminations structurales par exemple sont effectuées sur des matériaux trempés.

Or, si l'on peut espérer dans le cas d'un matériau

susceptible de subir une transformation, conserver par trempé la forme de haute température lorsque la température de transformation n'est pas trop élevée, cet espoir devient totalement illusoire si la température de transformation se situe au voisinage de la température de fusion. Pour nos matériaux super-réfractaires, cette température est supérieure à 2 000° K. Une étude directe à haute température est alors indispensable.

2° Les propriétés des matériaux solides sont le plus souvent déterminées sur des matériaux frittés et quelquefois sur des solides fondus polycristallins. Dans les deux cas, les résultats des mesures caractérisent bien

(*) Ce mémoire constitue la dernière partie du travail de thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de M. A. REVCOLEVSCHI, soutenue le 16 décembre 1969 à la Faculté des Sciences de Paris devant la Commission d'examen (M. G. CHAUDRON, Président ; MM. J. WYART, J. BENARD et R. COLLONGUES, examinateurs).

Le mémoire complet est déposé au C. N. R. S. sous le n° A. O. 3699.

plus la microstructure de l'échantillon (dimension des grains, nombre, taille et répartition des porosités, etc.) que le composé lui-même.

Il est donc nécessaire pour accéder aux propriétés réelles des solides de travailler sur monocristaux.

C'est sur ces deux aspects de l'étude des solides que nous avons porté notre attention :

- études structurales à haute température,
- élaboration de monocristaux de matériaux super-réfractaires en vue de la détermination de leurs propriétés.

Dans les deux cas, la réussite était subordonnée à l'utilisation d'une méthode convenable de production de

hautes températures qui devait satisfaire aux conditions suivantes :

- accès facile à des températures pouvant atteindre 3 000° C,
- possibilité de réaliser les expériences en atmosphère quelconque, oxydante, réductrice ou neutre,
- absence totale de pollution soit par l'atmosphère, soit par le support d'échantillon, soit par tout matériau environnant l'échantillon.

Nous avons fixé notre choix sur un dispositif de chauffage par concentration de rayonnement, permettant de satisfaire aux conditions imposées : le four à image.

I. — Le four à image

Le principe du four à image consiste à former au moyen d'un système optique l'image d'une source de brillance élevée.

La structure et les performances des fours à image varieront donc selon la nature du système optique et de la source.

1° Les systèmes optiques. — On peut imaginer un grand nombre de systèmes optiques. Les principaux sont les suivants :

a) Four à ellipsoïde unique (fig. 1 *a*). — Suivant la position de la source chaude au foyer proche ou lointain du miroir, on obtient à l'autre foyer soit une grande surface faiblement irradiée, soit une faible surface recevant un flux énergétique intense.

b) Four à double ellipsoïde (fig. 1 *b*). — Les deux ellipsoïdes possèdent en commun leur foyer lointain. La source est placée au foyer proche de l'un des miroirs et l'échantillon à chauffer au foyer proche du deuxième miroir.

Dans ce montage image et source ont la même dimension : ce système permet donc d'obtenir un éclaircissement très élevé.

c) Four à double paraboloïde (fig. 1 *c*). — La source est placée au foyer de l'un des miroirs, l'image se formant au foyer de l'autre.

Un inconvénient commun à ces deux derniers systèmes (double ellipsoïde et double paraboloïde) est l'existence d'une ombre portée, parfois importante, de la source sur l'échantillon. Une solution particulièrement élégante a été apportée à ce problème dans le cas du four à double paraboloïde (fig. 1 *e*). Cette solution consiste à rapprocher suffisamment les deux miroirs de manière à rejeter le foyer de chacun des paraboloïdes à l'extérieur de l'autre (1). Il est évidemment nécessaire dans ce cas de pratiquer une ouverture au sommet de chacun des paraboloïdes. La source se trouve ainsi

rejetée à l'extérieur du système optique et l'ombre portée se trouve éliminée.

On peut également imaginer des fours de ce type comportant deux doubles paraboloïdes à axes confondus (2) (fig. 1 *f*).

d) Four à lentilles (fig. 1 *d*). — On notera que dans ce type de four, source et image se trouvent à l'extérieur du système optique.

2° Sources lumineuses. — Le nombre de types de sources lumineuses utilisables dans un four à image est assez réduit. On peut essentiellement distinguer :

1) L'arc électrique simple. — C'est encore la source la plus répandue. Les premiers fours à image ont été construits avec des arcs électriques simples (3) (4) (5) (6) fonctionnant par exemple sous 150 A avec une anode de 16 mm de diamètre ou sous 450 A avec des anodes de 28 mm de diamètre. La densité de flux (éclairage) sur l'image est d'environ 10 W/mm². La température de corps noir correspondante est de l'ordre de 3 500° K.

2) Lampe à arc. — Récemment des lampes à arc de puissance élevée, notamment des lampes à atmosphère de xénon ont été mises au point.

Le xénon a été choisi comme gaz de remplissage car il présente l'avantage d'un amorçage immédiat. Les pressions à l'intérieur de la lampe varient généralement entre 6 et 30 atm. La décharge occupe par conséquent un très petit volume et constitue une source à très haute concentration énergétique. Les puissances actuellement disponibles vont de quelques centaines de watts à 20 kW. Les durées de vie de telles lampes peuvent atteindre 1 000 à 2 000 heures et il est par conséquent possible de réaliser ainsi des chauffages de très longue durée.

3) Surfaces portées à haute température. — L'intérêt de telles surfaces comme sources lumineuses est l'obten-

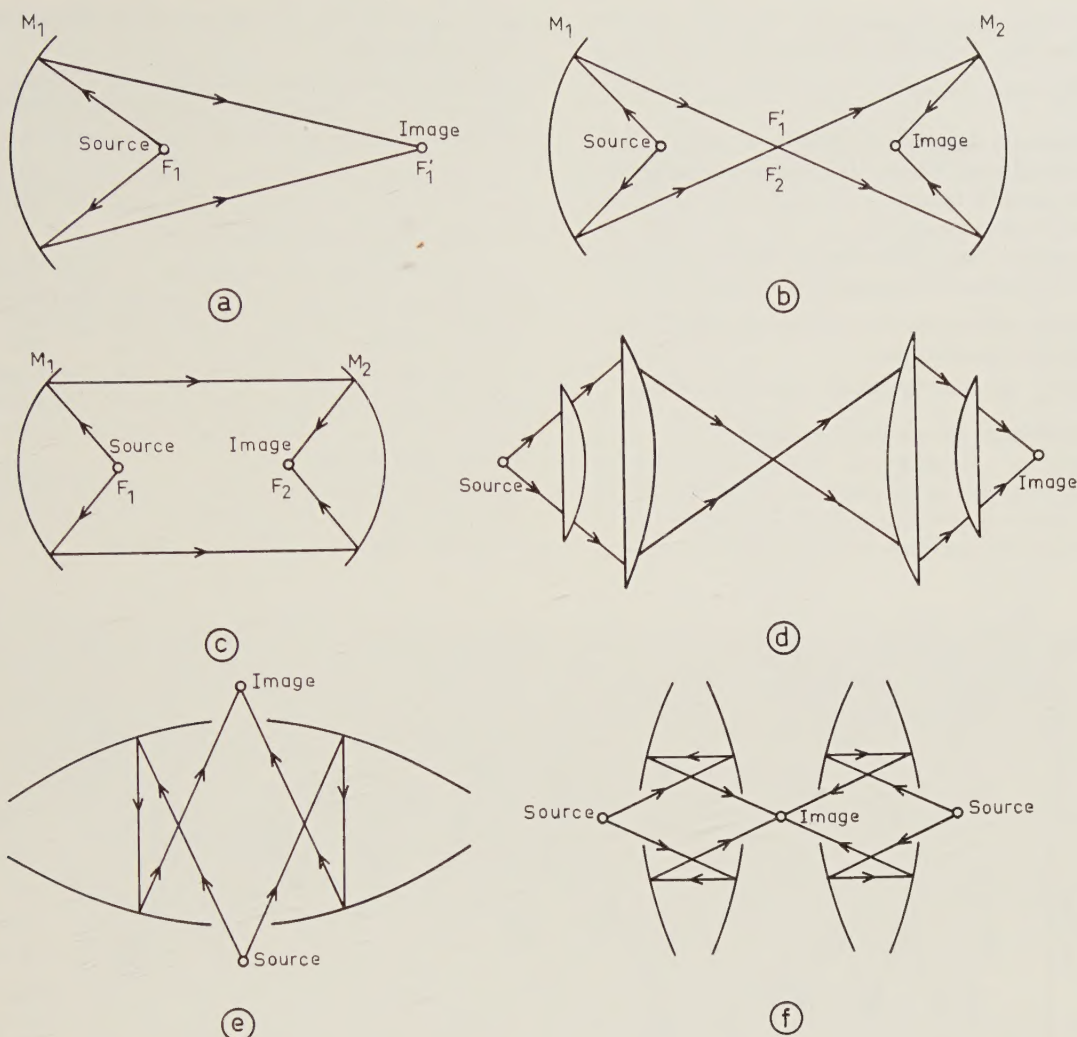


FIG. 1. — Le four à image : différents systèmes optiques.

- a) Four à ellipsoïde unique. b) Four à double ellipsoïde. c) Four à double paraboloïde. d) Four à lentilles.
e) Four à double paraboloïde (variante). f) Association de deux fours du type e.

tion d'un chauffage uniforme. D'autre part, on peut réaliser ainsi des sources de dimensions aussi importantes qu'on le désire, pourvu que l'on dispose d'énergie suffisante pour les porter à température élevée (7).

4) **Flammes et plasmas.** — On a naturellement songé à l'utilisation des plasmas comme sources. Mais malgré la température atteinte dans le plasma, la distribution spectrale est très différente de celle du corps noir à cette température.

3° **Propriétés du four à image.** — Les principaux avantages du four à image ne résultent pas essentiellement des hautes températures accessibles, mais sont les suivants :

1) L'avantage majeur est la possibilité de chauffage en l'absence totale de pollution. L'échantillon peut être chauffé sur creuset refroidi ou en auto-creuset constitué par le matériau lui-même, situé en dehors de la zone la plus chaude.

2) Le chauffage peut être réalisé en atmosphère quelconque : air, vide, fluides neutres, oxydants ou réducteurs.

3) Le chauffage au four à image est applicable à tout matériau quelles que soient ses caractéristiques électriques, magnétiques ou thermiques.

Ses principaux inconvénients sont les suivants :

1) La surface focale est généralement faible et une petite partie seulement de l'échantillon est chauffée uniformément.

2) Le chauffage est unidirectionnel. Cet inconvénient peut toutefois être largement atténué par rotation de l'échantillon.

4° Application du four à image à deux techniques particulières. Choix des éléments constitutifs de nos fours à image. — Les qualités du four à image jointes à l'avantage de pouvoir construire une expérience autour d'une zone chaude facilement accessible, nous ont permis d'envisager deux applications :

- diffraction des rayons X à très haute température et en atmosphère quelconque,
- croissance de monocristaux super-réfractaires.

Choix des éléments de nos fours à image. — 1) **Système optique.** — Nous avons exclu les systèmes à lentilles pour lesquels l'angle solide de travail est faible. De plus les pertes d'énergie sont très élevées par suite de l'absorption des lentilles et l'échauffement est tel

qu'il conduit très rapidement à la détérioration du système optique.

Les résultats obtenus avec un four à double paraboloïde sont comparables à ceux du bi-ellipsoïde. Nous avons toutefois préféré le second système optique :

— d'une part en raison de la présence du foyer intermédiaire qui permet l'interposition d'accessoires refroidis : diaphragme, écrans, etc.,

— d'autre part, en raison de la facile disponibilité de miroirs elliptiques de très bonne qualité fabriqués en série pour l'industrie cinématographique.

2) **Source lumineuse.** — Nous avons renoncé à utiliser les surfaces portées à haute température en raison des importantes énergies utilisées pour un rendement très faible.

Nous avons également écarté la possibilité d'utilisation d'un plasma sous forte pression, les résultats obtenus à ce jour n'étant pas très encourageants.

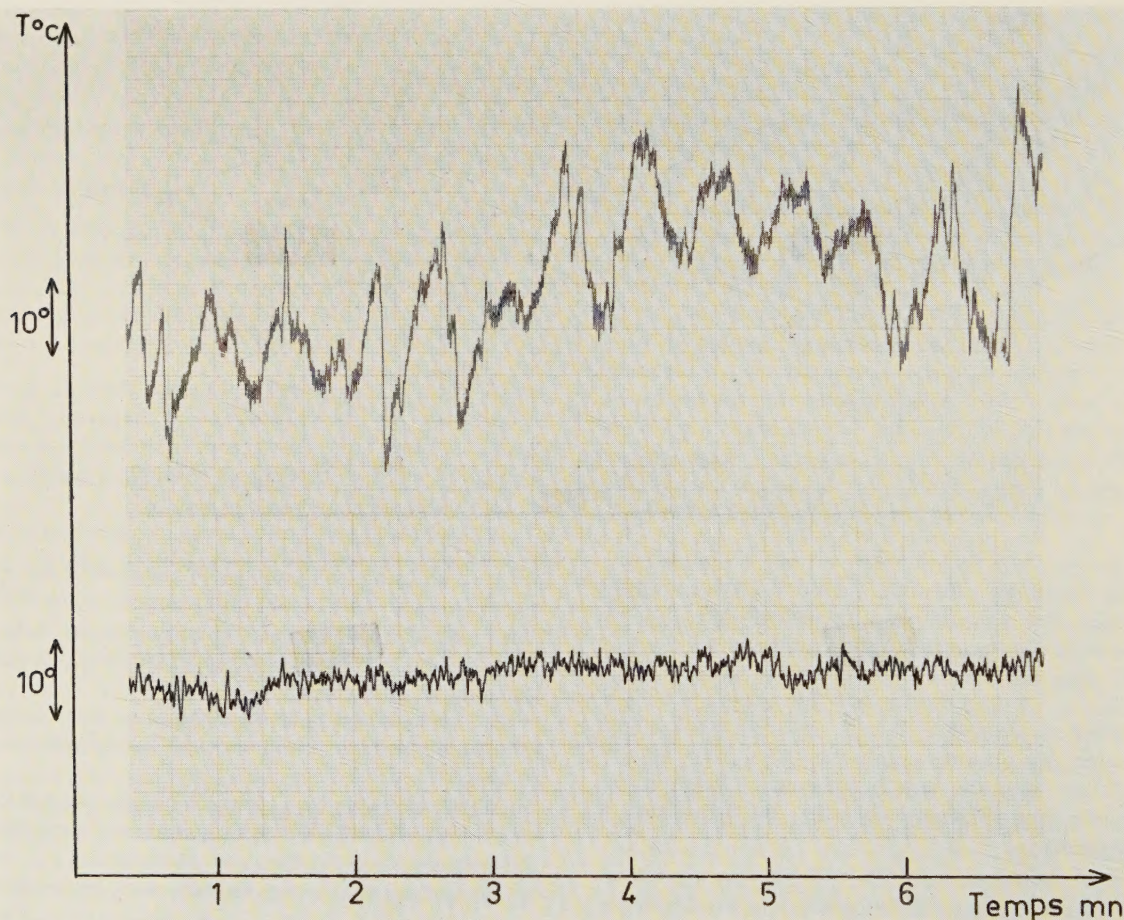


FIG. 2. — Fluctuations de la température à 2 000° C dans la zone chaude du four à image.

En haut : la source est un arc-graphite. En bas : la source est une lampe à arc.

Notre choix s'est porté lors de nos recherches préliminaires sur l'arc simple entre électrodes de graphite.

Les avantages de l'arc électrique pour la construction d'un four à image sont en effet évidents : faible prix de revient, forte puissance dissipée, rendement élevé... Son emploi présente toutefois deux inconvénients essentiels :

— d'une part, la stabilité du flux lumineux est extrêmement faible,

— d'autre part, une opération continue est limitée par la longueur des électrodes. La durée de vie courante d'un charbon d'arc excède rarement 90 minutes. Dans la plupart des cas, elle est de 20 à 30 minutes et pour les densités de courant élevées, elle n'excède pas 5 minutes.

Pour l'application du four à image à la diffraction des rayons X à haute température et à la croissance de cristaux, des chauffages continus de plusieurs heures sont nécessaires et la courte durée de vie des arcs pose un problème délicat.

Pour pallier cet inconvénient, nous avons imaginé un dispositif utilisant deux arcs pouvant être rapidement substitués l'un à l'autre, qui a fait l'objet d'un brevet d'invention (8).

Toutefois, au cours de notre travail, des lampes à arc court dans le xénon de forte puissance ont été mises au point et commercialisées et ainsi une solution radicale a été apportée aux inconvénients de l'arc-graphite (9).

En particulier, l'inconvénient de l'instabilité de l'arc a été écarté : alors que nous avions observé à 2 000° C des fluctuations de température de $\pm 20^\circ$ C dans un four à image ayant pour source un arc-graphite, nous n'observons qu'une variation de $\pm 3^\circ$ C dans un four équipé d'une lampe à arc (fig. 2).

On notera toutefois que la lampe à arc présente l'inconvénient d'une distribution non uniforme du flux lumineux (fig. 3), par suite de la très petite dimension de la source.

En résumé, notre choix définitif s'est porté sur des fours à image du type bi-ellipsoïde ayant pour source

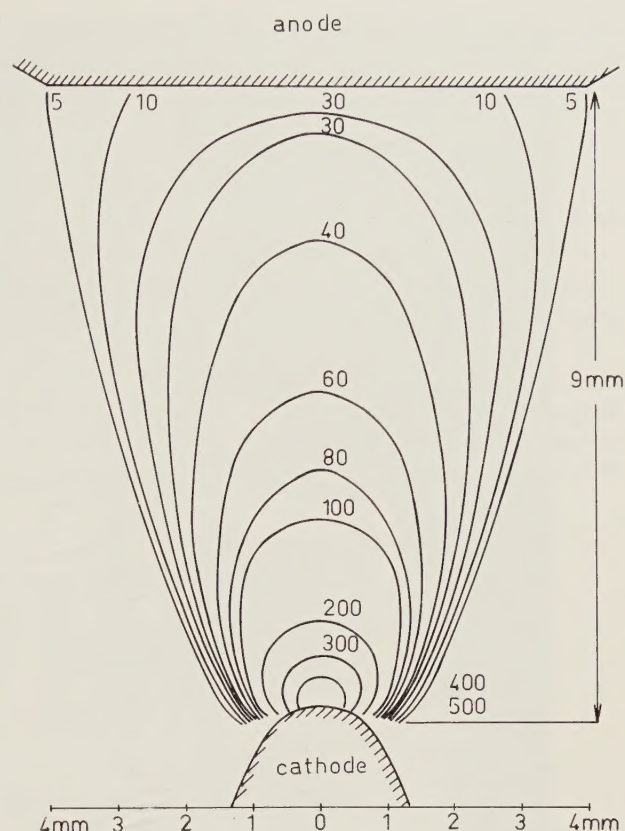


FIG. 3. — Répartition de la luminance dans l'arc de la lampe au xénon de 6,5 kW : courbes d'isobrightness (les valeurs sont exprimées en kilostilbs. 1 stilb = 1 cd.cm⁻²).

lumineuse une lampe à arc court dans le xénon. Avec une lampe d'une puissance de 6,5 kW, il est possible d'atteindre 2 500° C dans un volume de 1 cm³ et 3 000° C dans un volume de quelques millimètres cubes, la durée de fonctionnement de la lampe étant de 2 000 heures environ.

II. — Application du four à image à une chambre de diffraction X à très haute température. Étude de quelques transformations allotropiques

De nombreux types de chambres de diffraction des rayons X à haute température, pouvant fonctionner jusqu'à 1 400° C ont été construits.

Il en existe par contre très peu qui permettent d'effectuer des expériences à plus haute température (10) (11) (12). Dans la plupart des cas, le chauffage est réalisé à l'aide d'un résistor de métal réfractaire et la chambre ne peut fonctionner qu'en atmosphère inerte ou sous vide élevé.

Pour les études à très haute température ($T > 2\,000^\circ$ C)

de tels dispositifs présentent deux inconvénients majeurs :

— d'une part la possibilité de modification chimique de l'échantillon par dissociation thermique : dans le cas d'un oxyde par exemple, on observera une non-stœchiométrie par défaut d'oxygène ;

— d'autre part, un risque de pollution de l'échantillon par le support, chauffé à haute température.

Nous avons construit une chambre de Debye-Scherrer

utilisant un four à image comme moyen de chauffage (13) (14).

Les caractéristiques de cette chambre sont les suivantes :

- température accessible : 3 000° C ;
- atmosphère quelconque : vide, atmosphère oxydante, réductrice ou neutre ;
- absence totale de pollution de l'échantillon.

Cette chambre a fait l'objet d'un dépôt de brevet d'invention (15).

I. — Description de l'appareillage. — Le four à image, de type bi-ellipsoïde, est constitué par deux miroirs M_1 et M_2 de 300 mm de diamètre et par un miroir plan M (fig. 4).

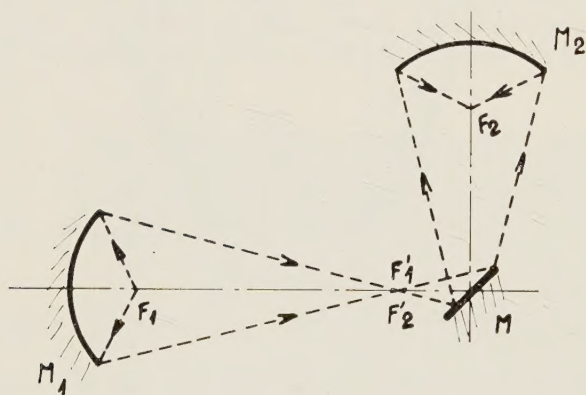


FIG. 4. — Schéma du four à image utilisé pour les expériences de diffraction X à haute température.

Les miroirs M_1 et M_2 sont en pyrex : ils sont métallisés sur leur face arrière. Le miroir M en silice vitreuse est métallisé sur sa face avant ; il a un diamètre de 150 mm et une épaisseur de 10 mm. Il est refroidi par circulation d'eau.

La source lumineuse placée en F_1 est une lampe à arc court dans le xénon d'une puissance de 6,5 kW. La température atteinte en F_2 , image de F_1 est de 3 000° C.

La chambre Debye-Scherrer associée au four à image est une chambre cylindrique à axe vertical, refroidie par circulation d'eau et centrée en F_2 point chaud du four à image. La chambre a un diamètre de 320 mm.

Pour les expériences effectuées sous vide, la chambre est placée dans un caisson étanche, le rayonnement lumineux pénétrant à travers un hublot en pyrex de 250 mm de diamètre et 12 mm d'épaisseur (fig. 5 et 6).

La pompe à diffusion d'huile utilisée, d'un débit de 300 litres.mn⁻¹ permet d'atteindre dans l'enceinte une pression de 10⁻⁵ torr, l'échantillon (généralement un oxyde réfractaire) étant porté à 2 600° C.

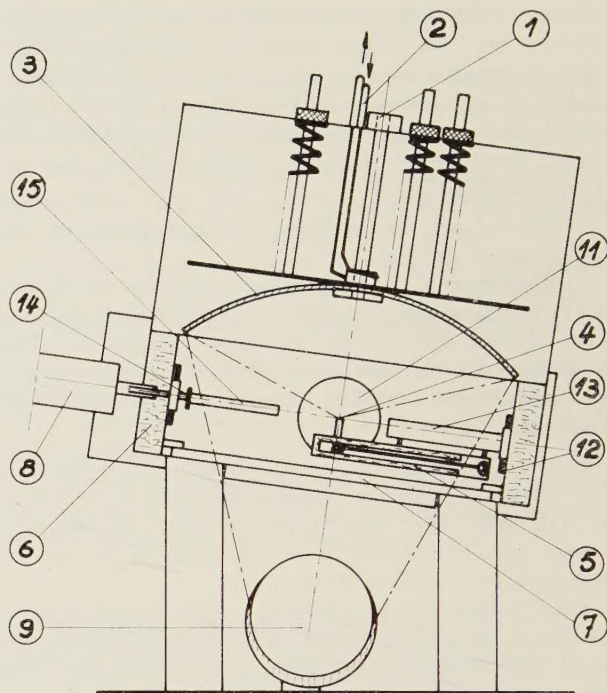


FIG. 5. — Schéma de la chambre Debye-Scherrer.

- (1) Hublot de visée. (2) Circuit de refroidissement. (3) Miroir. (4) Échantillon. (5) Refroidissement support échantillon. (6) Refroidissement chambre. (7) Hublot (pyrex). (8) Source R X (9) Miroir plan (45°). (11) Orifice de pompage. (12) Film. (13) Puits. (14) Filtre R X (15) Collimateur.

Échantillon. — L'échantillon est un bâtonnet cylindrique fritté de 20 mm de longueur et 1,5 mm de diamètre. Il est placé de telle manière que son extrémité soit dans la zone chaude du four. La diffraction des rayons X aux petits angles se fait par réflexion sur l'extrémité supérieure de l'échantillon. On évite alors toute pollution puisque ainsi le support de l'échantillon est le matériau lui-même.

L'échantillon est animé d'un mouvement de rotation de 10 tr.mn⁻¹.

Disposition du film. — Le film sensible utilisé pour l'enregistrement des clichés de diffraction est un film RX de 35 mm de largeur. Pour éviter l'échauffement du film, celui-ci est maintenu contre la paroi intérieure de la chambre suivant le demi-cylindre compris entre le collimateur et le piège. Il est placé à l'intérieur d'une gaine d'aluminium de 10 μ d'épaisseur.

Mesure des températures. — Les températures sont évaluées par une méthode de pyrométrie photographique exposée plus loin.

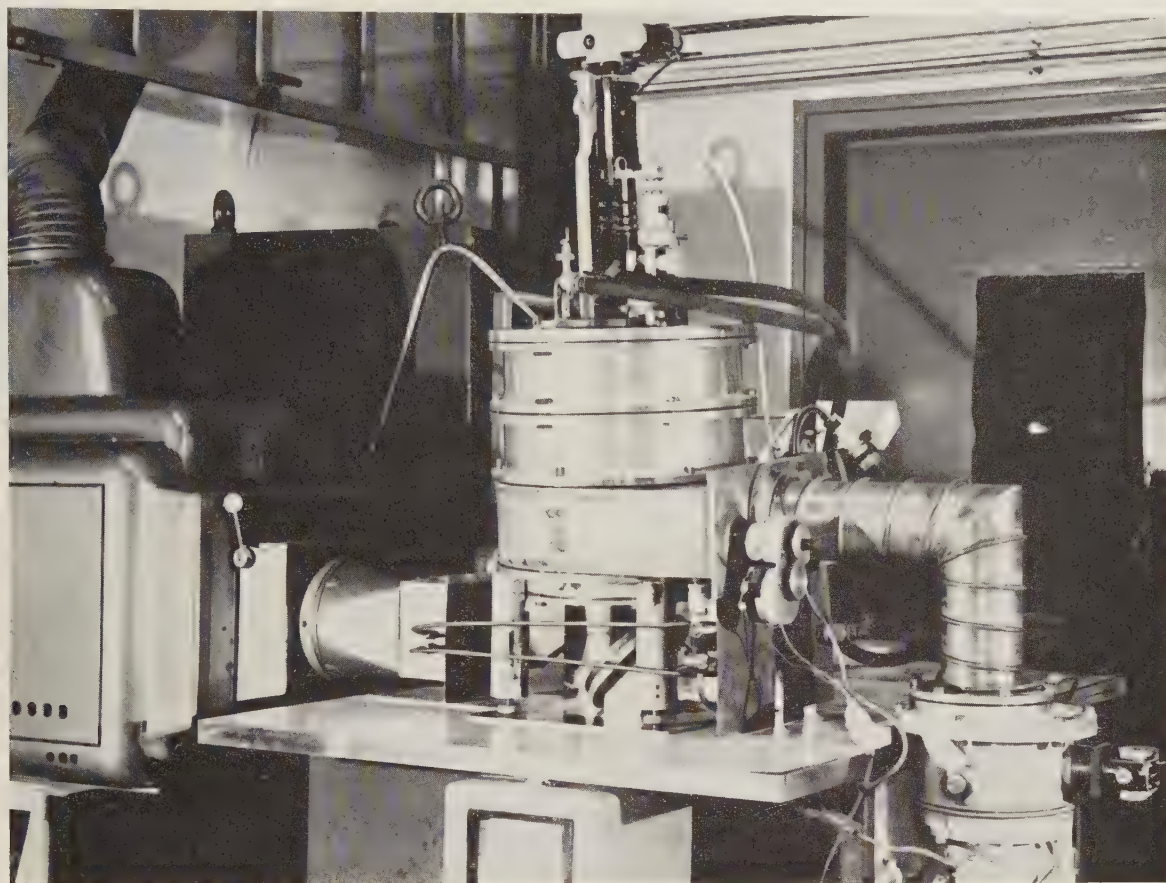


FIG. 6. — Vue d'ensemble de l'appareillage.

II. — Application à l'étude de transformations allotropiques de quelques composés. — Nous avons pu observer avec notre chambre RX les transformations allotropiques de plusieurs composés : les températures de ces transformations se situent entre 1 000° et 2 500° C.

Les transformations observées sont les suivantes :

1. ZrO_2 (monoclinique)
→ ZrO_2 (quadratique) vers 1 100° C
2. ThTi_2O_6 (forme α)
→ ThTi_2O_6 (forme β) à 1 300° C
3. HfO_2 (monoclinique)
→ HfO_2 (quadratique) vers 1 700° C
4. ZrO_2 (quadratique)
→ ZrO_2 (cubique) vers 2 400° C

Dans cet article, nous nous intéresserons plus particulièrement à cette dernière transformation.

Deux variétés allotropiques de l'oxyde de zirconium ZrO_2 ($\theta_F = 2\,700^\circ\text{C}$) sont connues avec certitude.

a) Une forme monoclinique M stable de la température ordinaire à 1 100° C environ. Sa structure est du type fluorine fortement déformée (16)

$$a = 5,147 \text{ \AA}$$

$$b = 5,210 \text{ \AA}$$

$$c = 5,314 \text{ \AA}$$

$$\beta = 80^\circ 48'$$

b) Une forme quadratique Q stable au-dessus de 1 100° C. Sa structure est également du type fluorine déformée (17).

$$\begin{aligned} a = b &= 5,085 \text{ \AA} \\ c &= 5,166 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \left(\frac{c}{a} = 1,016 \right)$$

Outre ces deux variétés monoclinique M et quadratique Q de la zirconite, une troisième forme cubique C a été proposée.

Différentes expériences effectuées récemment par diffractométrie X à très haute température ont en effet montré qu'au-dessus de 2 400° C la forme quadratique Q de la zirconite pure évolue vers une forme cubique C (18) (19). Les températures de transformation indiquées sont de l'ordre de 2 300° C.

Ces résultats sont confirmés par Foëx (20). Il faut cependant noter que :

— d'une part les expériences sont effectuées sous

vide ou sous atmosphère contrôlée. La zircone, qui est étudiée, n'est vraisemblablement pas stœchiométrique mais déficitaire en oxygène ;

d'autre part aux températures élevées auxquelles les expériences sont effectuées, une volatilisation du support métallique réfractaire est certaine et la réaction de la zircone avec la vapeur métallique est probable.

Nous avons entrepris l'étude de la transformation quadratique $\rightarrow$ cubique de la zircone en utilisant notre chambre de diffraction X à haute température.

Nos expériences ont été effectuées à une température très légèrement inférieure à la température de fusion de la zircone, vers 2 600° C :

- d'une part à l'air,
- d'autre part, sous une pression de 10^{-5} torr.

Ces expériences conduisent aux trois résultats suivants :

1) Après expérience à l'air, les échantillons de zircone sont inaltérés et conservent leur couleur blanche initiale.

Après expérience sous vide, les échantillons de zircone ont une coloration noire, non seulement en surface, mais également dans la masse.

2) Les diagrammes de diffraction obtenus à l'air ne présentent que les interférences de la forme quadratique Q de ZrO_2 (fig. 7).

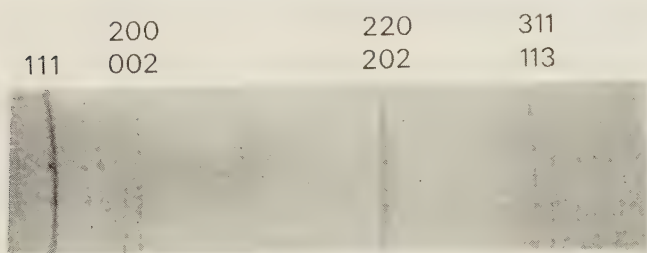


FIG. 7. — Diagramme de Debye-Scherrer de la forme quadratique Q de ZrO_2 , obtenu à haute température.

Par contre les diagrammes effectués sous vide ($P = 10^{-5}$ torr) sur les mêmes échantillons présentent les interférences de la forme cubique : la transformation se manifeste nettement par la disparition des trois doublets 200-002, 220-202 et 311-113 qui donnent naissance à trois interférences uniques d'indices 200, 220 et 311.

3) On observe, après refroidissement des échantillons de zircone, cubique à haute température, une précipitation de zirconium :

— d'une part aux joints de grains de la zircone frittée,

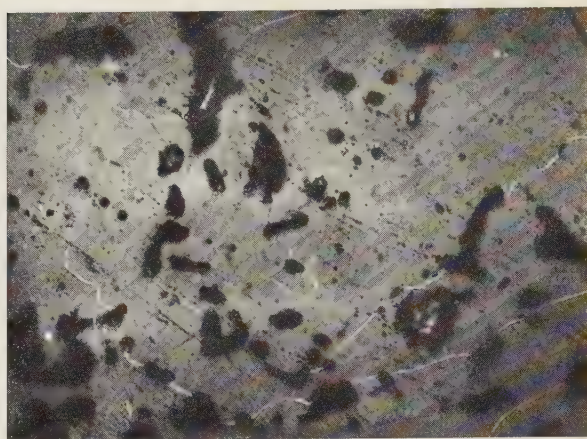
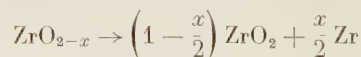


FIG. 8. — Précipitation de zirconium aux joints de grain et à l'intérieur des grains, observée sur un bâtonnet de zircone frittée, après une expérience (4 heures à 2 600° C sous 10^{-5} torr).

Le zirconium apparaît sous forme d'un liseré blanc brillant ; les taches noires correspondent aux porosités du bâtonnet fritté ($\times 400$).

— d'autre part à l'intérieur des grains sous forme de plaquettes orientées (fig. 8).

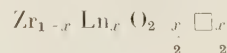
Il semble ainsi que la zircone cubique observée sous vide à haute température soit en fait une zircone non stœchiométrique ZrO_{2-x} , déficitaire en oxygène qui, au refroidissement, se décompose suivant la réaction



La précipitation de zirconium que nous avons observée est en effet en tous points analogue à celle observée au cours de l'étude du diagramme d'équilibre $Zr - O$ au voisinage de la composition ZrO_2 (21).

Il apparaît donc que la présence de lacunes anioniques est indispensable à la stabilité de la forme cubique C, les lacunes pouvant être créées dans la zircone pure par chauffage sous vide au voisinage de la température de fusion.

Ces résultats confirment des travaux antérieurs effectués dans notre laboratoire sur les solutions solides $ZrO_2 - Ln_2O_3$ ($Ln =$ lanthanide) (21). Ce sont des phases lacunaires de formule générale $(1-x)ZrO_2$ $xLnO_{1,5}$ ou



($\square$ représente une lacune d'oxygène).

Lefèvre, Perez y Jorba et Collongues ont en effet montré qu'à haute température, il existe pour ces phases une transition continue de la structure quadratique de la zircone pure à une structure cubique de type fluorine, à mesure que la teneur en lacunes d'oxygène croît (fig. 9) : la solution solide cubique apparaît

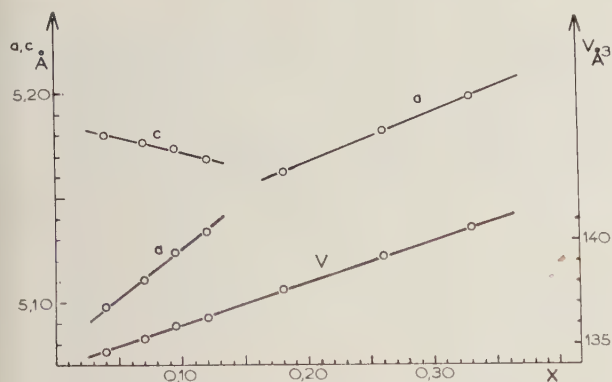
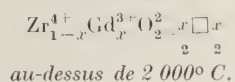


FIG. 9. — Variation en fonction de x des paramètres cristallins et du volume de la maille des solutions solides



pour $x = 0,16$ soit une teneur en lacunes d'oxygène de 4 at p. 100 d'oxygène.

Nos résultats peuvent être résumés de la façon suivante :

	1 100° C	2 300° C	2 700° C fusion
10 ⁻⁵ torr	monoclinique	quadratique	cubique
pression atmosphérique	monoclinique	quadratique	

Ainsi seules les formes monoclinique M et quadratique Q de la zircone existeraient à la pression atmosphérique.

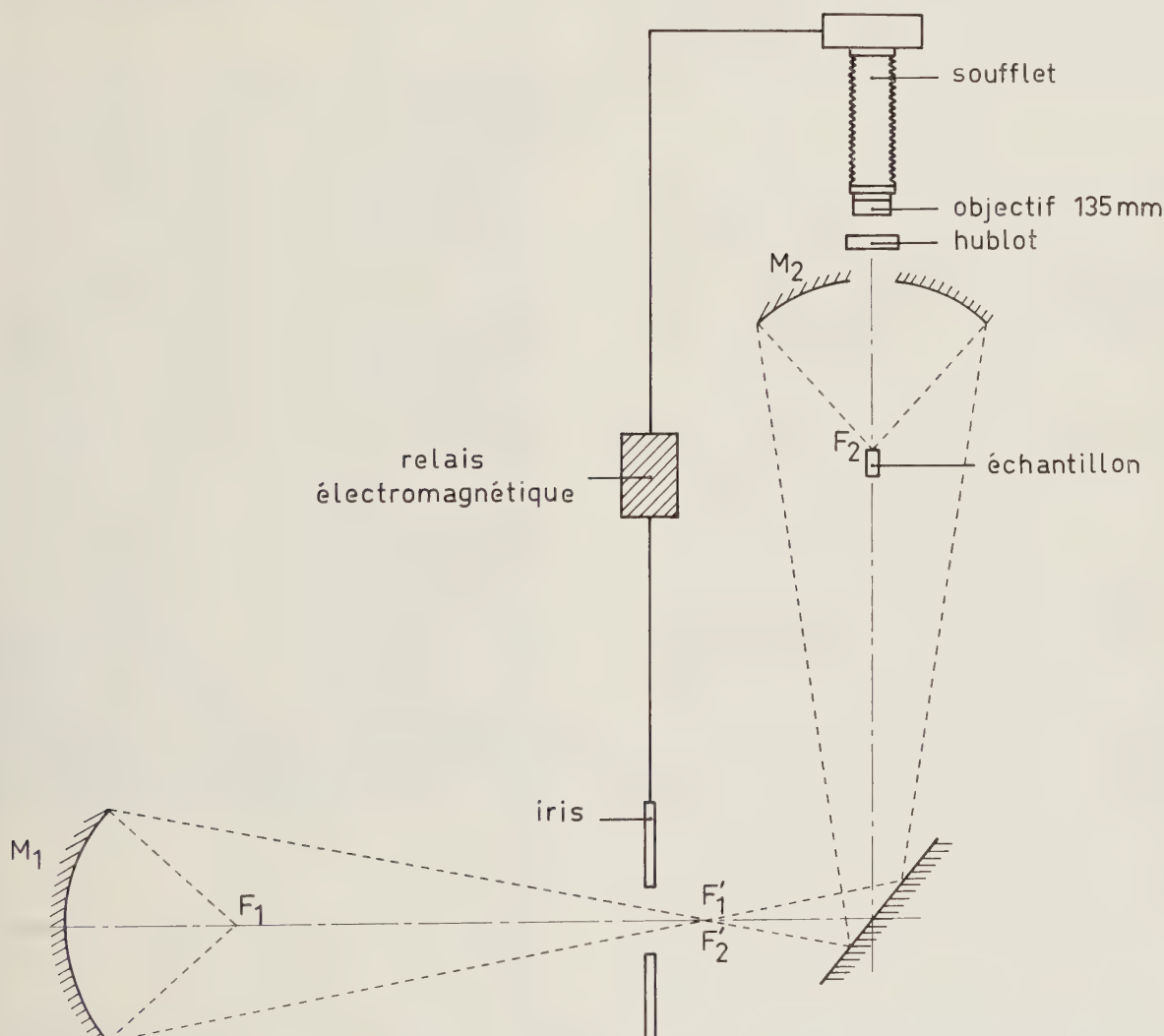


FIG. 10. — Pyrométrie photographique : schéma du montage expérimental.

III. — **Mesure des températures.** — Aux températures élevées auxquelles sont effectuées nos expériences, seule la pyrométrie optique peut être employée pour la mesure des températures.

Toutefois la nature même du mode de chauffage utilisé, interdit toute visée pyrométrique : l'échantillon en plus de son rayonnement propre, réfléchit le rayonnement issu de la source lumineuse du four à image.

Une mesure pyrométrique est ainsi illusoire, à moins d'être effectuée pendant un temps très court, de l'ordre de 1/50 de seconde, pendant lequel le rayonnement incident est obturé et durant lequel on admettra que la température de l'échantillon reste constante.

Une visée pyrométrique classique étant cependant irréalisable en un temps aussi court, il nous a paru intéressant d'utiliser une méthode de pyrométrie photographique (23) (24).

1) **Principe de la méthode.** — Les mesures de température sont effectuées par mesure de densité optique de

l'image agrandie de l'échantillon, obtenue sur film photographique et comparaison avec des étalons de brillance.

Il s'agit pratiquement d'une méthode de pyrométrie à disparition de filament dans laquelle on remplace

— d'une part l'œil, par un film sensible,

— d'autre part le filament et le coin absorbant d'un pyromètre par des étalons de brillance.

2) **Montage expérimental.** — Les prises de vue sont effectuées à travers un trou percé au centre du miroir M_2 (fig. 10).

Les prises de vue sont déclenchées par un relais électromagnétique actionné par la fermeture complète d'un iris de 70 mm de diamètre placé entre la lampe à arc et le foyer lointain de M_1 et M_2 .

L'iris est fermé pendant 1/50 de seconde, les prises de vue étant effectuées au 1/125 de seconde.

III. — **Élaboration de monocristaux d'oxydes réfractaires par la méthode de la zone flottante**

L'élaboration de monocristaux par la méthode de la zone flottante est particulièrement intéressante car non seulement elle évite l'emploi d'un creuset, mais elle introduit de plus un phénomène de purification inhérent à la méthode elle-même.

La technique de la zone fondue verticale ou zone flottante a été envisagée pour la première fois par Keck et Golay en 1953 (25) et appliquée depuis à de nombreux composés, essentiellement des métaux et semi-conducteurs. Le mode de chauffage généralement utilisé est le chauffage par courants de haute fréquence.

Les oxydes ont une conductibilité électrique insuffisante à la température ordinaire pour que l'on puisse envisager un chauffage direct par induction haute fréquence.

On peut par contre envisager une fusion de zone faite à l'intérieur d'un résistor chauffé par effet Joule ou par courants de haute fréquence (26) : les risques de pollution par volatilisation du résistor sont toutefois importants, lorsque la température de fusion du matériau est élevée ($T \geq 2\,000^\circ\text{C}$).

On a également envisagé le chauffage par bombardement électronique mais cette méthode nécessitant de réaliser l'opération sous vide élevé, entraîne une altération importante de la stœchiométrie des oxydes réfractaires.

Le chauffage par concentration de rayonnement apparaît ainsi particulièrement intéressant pour effectuer des expériences de fusion de zone en atmosphère quelconque sur les oxydes réfractaires (27) (28) (29).

Le principe de la croissance de cristaux par zone flottante consiste à créer une zone fondue entre deux barreaux cylindriques verticaux et à déplacer la zone,

le long d'un des barreaux, le liquide étant maintenu par des forces de tension superficielle.

Afin de réaliser une expérience de zone flottante, nous avons mis au point :

— d'une part un appareillage constitué d'un four à image et d'un dispositif mécanique de translation,

— d'autre part une technique de préparation de barreaux cylindriques à partir de poudres.

1° **Description de l'appareillage.** — **Le four à image.** — Le four que nous avons construit est du type bi-ellipsoïde à axe horizontal : il comporte deux miroirs de pyrex métallisé de 390 mm de diamètre et de distances focales 143-850 mm (fig. 11).

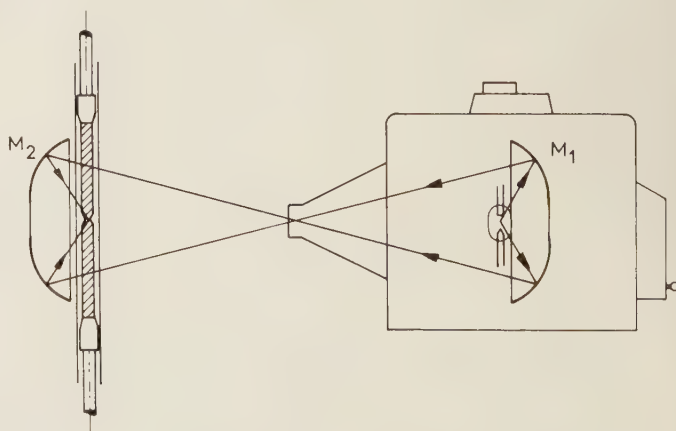


FIG. 11. — Croissance de monocristaux par zone flottante : schéma de principe.

La source lumineuse est une lampe à arc court dans le xénon d'une puissance maximale de 6,5 kW, refroidie par circulation d'air.

Avec un tel ensemble, on peut effectuer commodément des expériences de fusion de zone sur des matériaux dont le point de fusion ne dépasse pas 2 500° C.

Le dispositif mécanique de translation. — La réalisation d'une expérience de zone flottante nécessite la translation suivant un axe vertical du barreau qui subit la fusion de zone. De plus, le mode de chauffage que nous avons choisi étant unidirectionnel, il est indispensable de faire tourner les deux barreaux qui supportent la zone flottante.

Nous avons ainsi construit un dispositif mécanique permettant un double mouvement de translation et de rotation. Les vitesses de rotation varient de 0,1 à 10 tr. sec⁻¹. Les vitesses de translation varient de 0,1 à 10 cm. h⁻¹.

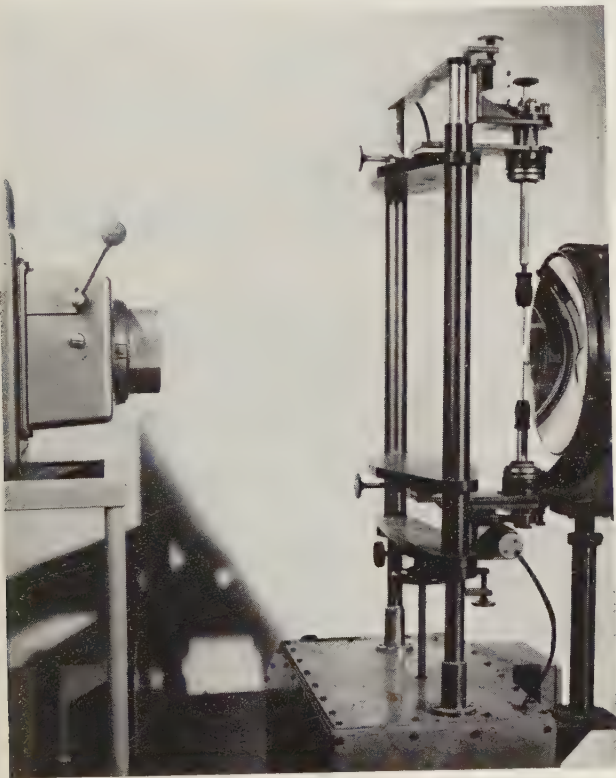


FIG. 12. — Vue d'ensemble de l'appareillage.

La cristallogénèse peut être effectuée sous une atmosphère quelconque : il suffit pour cela de placer l'ensemble des deux barreaux à l'intérieur d'un tube de quartz transparent au rayonnement lumineux (fig. 11).

L'ensemble four à image-translateur est représenté figure 12.

2° Préparation des barreaux. — L'opération de zone flottante imposant un mouvement de rotation, les deux barreaux doivent être rigoureusement cylindriques et les axes de rotation doivent être confondus.

De plus pour obtenir une zone flottante stable, il est indispensable que le barreau d'alimentation de la zone soit d'une densité apparente uniforme et aussi élevée que possible, afin d'éviter une variation de volume importante lors de la fusion.

Nous avons ainsi été amené à envisager trois modes distincts de préparation de barreaux d'alimentation à partir de poudres :

- 1) *Extrusion.*
- 2) *Compression isostatique* de la poudre sous forme de gros cylindres dans lesquels sont découpés, après frittage, des barreaux cylindriques, à l'aide de forets à concrétion diamantée.
- 3) *Compression isostatique directe* sous forme de barreaux. Des attelles métalliques empêchent la rupture de l'échantillon au cours de la compression.

Le tableau I indique les densités de barreaux d'oxyde de titane que nous avons préparés par ces trois méthodes

TABLEAU I

Compacité de barreaux de rutile TiO₂ (θ_F = 1 860° C)
frittés 24 heures à 1 250° C.

Méthode de préparation des barreaux	Densité apparente Densité théorique
Extrusion	0,70
Compression isostatique (3 t. cm ⁻²) et découpage	0,95
Compression isostatique directe (3 t. cm ⁻²)	0,96

Nous avons essentiellement utilisé les deux dernières méthodes, la dernière en particulier lorsque la quantité de poudre disponible était très faible.

3° Conduite d'une expérience de croissance cristalline. Deux barreaux frittés sont disposés suivant un même axe vertical passant par le foyer chaud du four à image, de part et d'autre de ce foyer. Ils sont amenés dans la zone chaude du four, progressivement, afin d'éviter tout choc thermique. On porte alors à la fusion en augmentant la puissance développée dans la lampe à arc, les extrémités des barreaux, que l'on rapproche de façon à constituer une zone fondue.

Les deux barreaux tournent en sens inverse : on effectue ainsi un brassage du liquide. Les vitesses de rotation que nous avons utilisées sont de 60 tr. mn⁻¹.

L'ensemble des deux barreaux est déplacé vertica-

lement de haut en bas, ce qui équivaut à un mouvement ascendant de la zone fondue le long du barreau d'alimentation.

Au début du déplacement de la zone, la croissance cristalline peut être amorcée de deux façons :

soit en fixant un germe monocristallin à l'extrémité du barreau inférieur. Dans ce cas la croissance est immédiatement monocristalline ;

soit lorsque l'on ne dispose pas de germe, grâce à la différence des vitesses de croissance des cristaux dans la direction verticale : au cours du déplacement de la zone liquide des cristaux de toutes orientations se forment. L'un d'entre eux se développant plus rapidement que les autres envahit après quelques millimètres de croissance toute la section du cristal.

4° Cristaux élaborés par zone flottante. — Nous avons élaboré des monocristaux des composés suivants (oxydes simples, solutions solides ou oxydes ternaires) :

- protoxyde de fer FeO (wüstite),
- oxyde de titane TiO₂ (rutile),
- spinelle 3,5 Al₂O₃, MgO,
- grenat d'aluminium-yttrium (YAG) Y₃Al₅O₁₂,
- oxyde de nickel NiO (bunsenite),
- corindon Al₂O₃,
- rubis Al₂O₃, εCr₂O₃.

Le tableau II résume nos résultats.

TABLEAU II

Composés	θ _{Fusion} °C	Atmosphère	Dimensions	
			∅ mm	l mm
FeO	1.370	Argon	10	20
TiO ₂	1.850	Oxygène	7	20
MgAl ₂ O ₄	1 900 à 2 060	Air	5	50
Y ₃ Al ₅ O ₁₂		Air	4	50
NiO	1.990	Air ou oxygène	10	30
Al ₂ O ₃	2.050	Air	6	120
Rubis	2.050	Air	6	120

Les cristaux obtenus sont représentés figures 13 et 14.

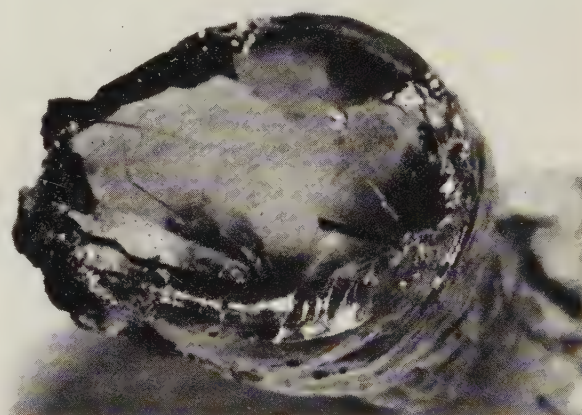
5° Migration des impuretés au cours d'une expérience de zone flottante. — Nous avons étudié par analyse radiochimique la migration de différents éléments étrangers au cours d'une expérience de zone flottante effectuée sur un barreau d'alumine industrielle.

Des fragments ont été découpés dans un cristal d'alumine industrielle (99,6 p. 100 Al₂O₃, 0,25 p. 100 Na₂O, 0,04 p. 100 Fe₂O₃, 0,03 p. 100 SiO₂) de 120 mm de longueur élaboré à une vitesse de 20 mm.h⁻¹ :

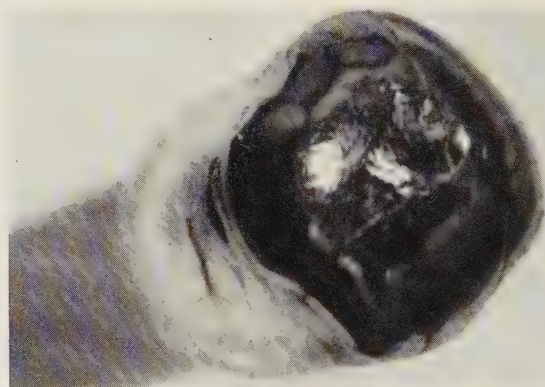
- en queue de cristal (échantillon n° 1),
- au milieu du cristal (échantillon n° 2),
- en tête de cristal (échantillon n° 3).



a



b



c

FIG. 13. — Monocristaux d'oxydes de métaux de transition.

a) FeO (× 2). b) NiO (× 4). c) TiO₂ (× 4).

Un fragment du barreau d'alimentation d'alumine polycristalline est également découpé (échantillon n° 4).

L'activité des échantillons ainsi que de divers étalons est mesurée après irradiation.

Lors de nos expériences préliminaires, cette étude a été effectuée par analyse non destructive de nos échantillons. Cette analyse nous a permis de mesurer la concentration en Mn, Ga, Cr et Na de nos échantillons.

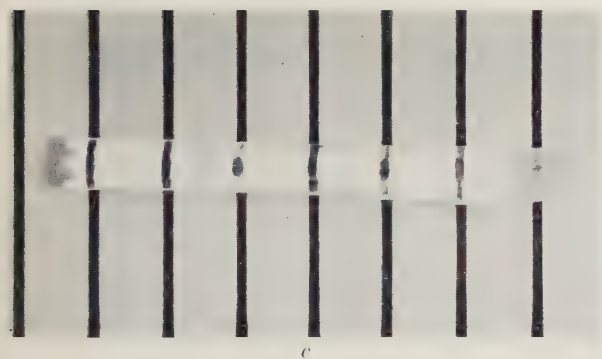
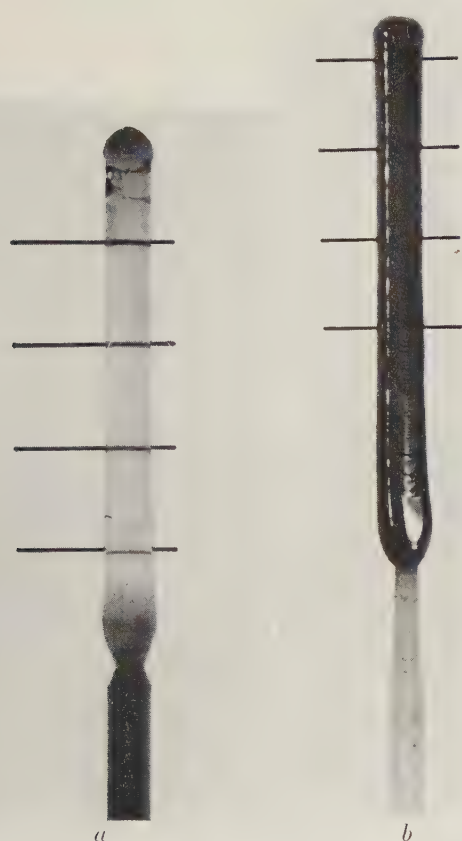


FIG. 14. — Monocristaux d'alumine et d'oxydes mixtes à base d'alumine (distance entre 2 traits = 1 cm).
a) Al_2O_3 . b) Rubis (Al_2O_3 , $\epsilon\text{Cr}_2\text{O}_3$). c) MgAl_2O_4 .

IV. — Caractérisation et étude des cristaux obtenus

Nous nous sommes proposé d'étudier les monocristaux élaborés par zone flottante au four à image, afin de déterminer leur perfection cristallographique et de les comparer aux cristaux obtenus par d'autres méthodes de cristallogénèse, en particulier les méthodes de Czochralski et de Verneuil.

Cette étude a été effectuée sur des cristaux de rubis

L'analyse non destructive s'est cependant avérée insuffisante, puisque en particulier la teneur en fer de nos échantillons n'a pu être mesurée.

Nous avons alors entrepris une analyse de nos échantillons après mise en solution par attaque chimique dans le sulfate acide de potassium HKSO_4 . Cette analyse nous a permis de mesurer la concentration en Zn, Fe, Hf et Co de nos échantillons.

Nos résultats sont indiqués dans le tableau III (les valeurs indiquées expriment des parties par million).

TABEAU III

	1 (queue)	2 (milieu)	3 (tête)	4 (barreau de départ)
Mn	2,5	3	2,7	(*)
Ga	49	50	56	(*)
Cr	28	25	28	70
Na	9	10,5	105	1 450
Zn	0,05	—	0,05	0,5
Fe	580	—	35	186
Hf	43	5,8	0,03	5
Co	0,23	—	0,03	0,07

(*) La forte teneur en sodium du barreau initial empêche le dosage du manganèse et du gallium.

On constate ainsi que :

1) Le manganèse, le gallium et le chrome ne migrent pas. La non-migration du chrome est intéressante car elle permet l'élaboration par zone flottante, de monocristaux de rubis de concentration en chrome homogène.

2) La teneur en chrome, sodium et zinc d'un cristal d'alumine est inférieure à celle du barreau de départ. Dans ce cas, il ne s'agit pas de purification par fusion de zone, mais par volatilisation des oxydes de ces trois éléments, dont la tension de vapeur est très importante à la température à laquelle est effectuée l'expérience (2 050° C).

3) La teneur en fer, hafnium et cobalt de l'alumine diminue considérablement en cours de croissance.

Cette étude est actuellement poursuivie sur des cristaux ayant subi plusieurs passages de zone et élaborés à des vitesses variables.

élaborés à une vitesse de croissance de 20 mm.h^{-1} .

Nous avons envisagé les différentes méthodes d'étude suivantes :

1. Méthodes micrographiques,
2. Méthodes optiques,
3. Méthodes radiocristallographiques.

1. — **Méthodes micrographiques.** — 1) **Examen microscopique.** — L'examen microscopique de monocristaux de rubis révèle la formation de figures de croissance. Ces figures de croissance se produisent en particulier lorsque les cristaux sont refroidis rapidement après interruption de la fusion de zone.

Les figures ont la forme de spirales « polygonales » imbriquées les unes dans les autres.

Il est fréquent d'observer l'interaction entre deux spirales de croissance de signe opposé (fig. 15). Ces spirales sont centrées d'après le mécanisme de croissance des cristaux proposé par Frank (30), sur des points d'émergence de dislocations vis.

L'examen à fort grossissement (fig. 16) de ce phénomène permet d'observer le point d'ancrage des spirales



FIG. 15. — Rubis : interaction entre deux spirales de croissance de signe opposé ($\times 200$).



FIG. 16. — Rubis : spirales observées au point d'ancrage des figures de croissance ($\times 300$).

qui sont circulaires avant de conduire à des figures de croissance « polygonales ».

2) **Examen après attaque chimique.** — La distribution et la densité des dislocations présentes dans les cristaux de rubis ont été déterminées par attaque chimique.

Les attaques ont été effectuées sur les facettes naturelles d'orientation (00.1), observées sur nos cristaux de rubis : on évite ainsi la préparation des surfaces à attaquer et en particulier la création de défauts par polissage mécanique des échantillons.

Les échantillons sont chauffés pendant trois minutes à 340°C dans l'acide orthophosphorique. L'attaque est effectuée dans un creuset de platine.



FIG. 17. — Figures d'attaque chimique sur une face (00.1) de rubis ($\times 80$).

Les figures d'attaque ainsi obtenues ont la forme de triangles équilatéraux (fig. 17).

La répartition des figures d'attaque est uniforme sur les faces naturelles. La densité de dislocations observée est d'environ 5.10^4 dislocations. cm^{-2} .

TABLEAU IV

Méthodes	Nombre de dislocations. cm^{-2} (plans (00.1))	Réf.
Verneuil (chalumeau oxyhydrique)	2.10^6	(31) (32)
Verneuil (plasma)	3.10^6	(32)
Czochralski	10^3	(33)
Flux	10 à 10^2	(34)
Zone flottante (four à image)	5.10^4	

A titre de comparaison on indique dans le tableau IV les densités de dislocations observées sur des cristaux de rubis préparés par d'autres méthodes.

II. — Méthodes optiques. — Des échantillons de rubis élaborés par zone flottante ont été taillés après recuit de 48 heures à 1 800° C sous forme de barreaux parfaitement cylindriques de façon à présenter deux faces planes rigoureusement parallèles. Les échantillons ont 3 à 5 mm de diamètre et 30 à 50 mm de longueur.

L'examen des cristaux entre polariseurs croisés révèle que les cristaux, contrairement aux cristaux élaborés par la méthode de Verneuil, sont exempts de mâcles.

Les cristaux placés sur un banc d'optique ont été examinés dans un pinceau de lumière émise par un laser à gaz : les échantillons sont exempts de bulles ou fractures et la concentration en chrome est homogène sur toute la longueur des cristaux.

Des interférogrammes effectués à l'aide d'un interféromètre de Mach-Zender révèlent une bonne homogénéité optique.

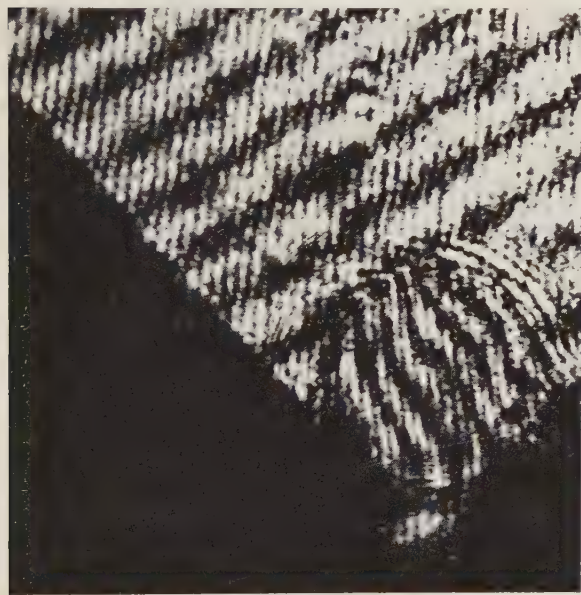


FIG. 18. — Franges d'interférence observées à travers un rubis de 4 mm de diamètre et 50 mm de longueur.

Les franges d'interférence observées à travers les cristaux de rubis sont en effet sensiblement rectilignes et parallèles (fig. 18).

III. — Méthodes radiocristallographiques. — Nous avons contrôlé la qualité cristallographique de nos échantillons de rubis et mesuré la désorientation de

leurs plans réticulaires par différentes méthodes de diffraction des rayons X :

- la méthode de Laüe,
- le test de Lambot et la méthode de focalisation des rayons X à grande distance (Guinier-Tennevin) qui nous ont permis de mesurer la désorientation des plans réticulaires de nos cristaux,

la méthode de Lang (méthode de topographie aux rayons X) qui nous a fourni des informations sur la distribution des défauts à l'intérieur des cristaux et des précisions sur l'évolution de la croissance des cristaux.

1) **Méthode de Laue.** — Les taches observées sur les diagrammes de Laüe sont circulaires et de densité uniforme. Toutefois, les diagrammes effectués sur des cristaux élaborés à une vitesse de croissance élevée ($v > 30 \text{ mm.h}^{-1}$) révèlent des taches présentant un aspect caractéristique d'une sous-structure constituée de blocs légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.

2) **Méthode de Lambot-Vassamillet (35).** — Nos expériences ont été effectuées sur des cristaux de rubis élaborés à partir de barreaux cylindriques monocristallins



FIG. 19. — Diagrammes de Lambot.

- a) Rubis « Verneuil ». b) Rubis « Verneuil ». c) Rubis « zone flottante ».

taillés dans des rubis « Verneuil ». A titre de comparaison, nous avons également soumis ces rubis « Verneuil » au test de Lambot. Avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, pour une surface irradiée de $25 \mu \times 10 \text{ mm}$, et pour un film placé à 50 cm du cristal, les temps de pose sont de l'ordre de 1 heure.

Les cristaux préparés par zone flottante présentent une désorientation réticulaire moyenne de $10'$ (fig. 19 c).

Les cristaux « Verneuil » à partir desquels ils ont été élaborés sont plus imparfaits : la figure 19 a révèle en particulier l'existence de blocs cristallins légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.

Nous avons voulu confirmer ces résultats en effectuant une étude des désorientations réticulaires dans un volume plus important que celui exploré par la technique de Lambot-Vassamillet, dans laquelle la pénétration des rayons X dans les échantillons n'est que d'environ 0,1 mm.

Nous avons utilisé pour cela une méthode d'étude par transmission : la méthode de Guinier-Tennevin (36).

3) **Méthode de Guinier-Tennevin.** — Les taches observées sur les diagrammes de Guinier-Tennevin révèlent une désorientation réticulaire d'environ $15'$.

Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par la méthode de Lambot-Vassamillet.

4) **Étude par topographie aux rayons X** (méthode de Lang). — La topographie aux rayons X permet d'observer, non pas les défauts eux-mêmes, mais les désorientations qu'ils provoquent dans le réseau cristallin : les régions qui contiennent des imperfections apparaissent en noir sur les photographies obtenues puisque l'intensité réfléchie par les régions perturbées du cristal est plus grande que celle réfléchie par les parties saines du cristal (37) (38).

Les échantillons étudiés ont la forme de parallélépipèdes rectangles de $30 \times 5 \times 1 \text{ mm}$: ils ont été taillés de façon à ce que leur plus grande dimension soit parallèle à l'axe de croissance des cristaux. Les cristaux après découpage sont soumis à une attaque chimique pendant $30'$ à 370°C dans H_3PO_4 , de façon à éliminer toute trace d'écrouissage.

La figure 20 représente deux topographies effectuées respectivement sur un rubis « Verneuil » et sur un rubis élaboré par zone flottante.

La densité de dislocations des deux cristaux est trop importante pour qu'il soit possible de résoudre celles-ci individuellement.

On remarque toutefois une désorientation de plans réticulaires moins prononcée dans le cas du cristal élaboré par fusion de zone.

On note de plus, sur ce même cristal, un réseau de lignes concaves, matérialisant les stades successifs de la croissance : ces lignes ont la forme de l'interface de cristallisation.

Ce phénomène est vraisemblablement dû aux déformations des plans réticulaires créées par les faibles

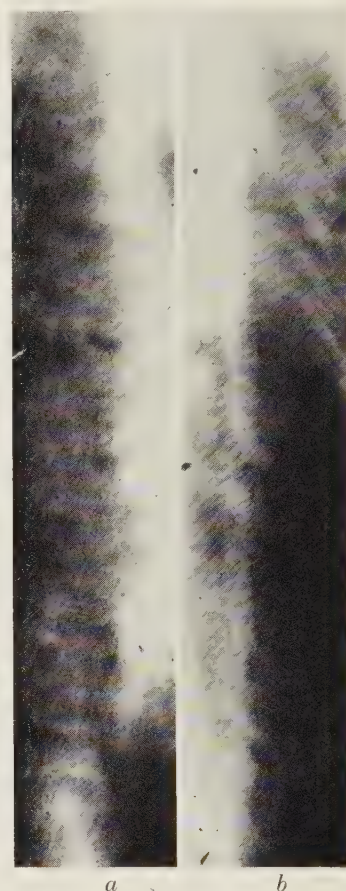


FIG. 20. — Topographies de deux cristaux de rubis.

- a) Cristal élaboré par la méthode de Verneuil.
b) Cristal élaboré par zone flottante au four à image.

variations de concentration en chrome des rubis, elles-mêmes dues aux fluctuations de température de la zone fondue.

IV. — Comparaison de la méthode de la zone flottante appliquée au four à image avec d'autres méthodes de cristallogenèse. — L'étude des cristaux que nous avons élaborés nous permet de situer la méthode que nous avons employée, par rapport aux deux principales méthodes de cristallogenèse de composés réfractaires ne faisant pas intervenir de fondant : les méthodes de Verneuil et de Czochralski.

Les désorientations observées sur nos cristaux sont plus faibles que celles des cristaux obtenus par la méthode de Verneuil. Elles restent toutefois supérieures à celles des cristaux élaborés par tirage à partir d'un bain fondu et par la méthode des flux.

Ceci peut s'expliquer aisément : en effet dans la méthode de Czochralski, l'inertie thermique du bain fondu permet le refroidissement lent du cristal au fur et à mesure de son tirage et de plus évite les fluctua-

tions de température à l'interface de croissance. Quant à la croissance à partir de flux, elle met en œuvre des températures beaucoup moins élevées que la méthode de la zone flottante ; les gradients thermiques auxquels sont soumis les cristaux sont beaucoup plus faibles.

Toutefois, ces méthodes présentent les inconvénients suivants :

- d'une part, nécessité d'utiliser une quantité importante du produit que l'on veut cristalliser (Czochralski),
- d'autre part, risque de pollution des cristaux (Czochralski et méthode des flux).

Ceci nous conduit à penser que la méthode de croissance que nous avons exposée dans ce travail non seu-

lement constitue une méthode de croissance évitant toute pollution, mais de plus présente sur les autres méthodes de cristallogenèse l'avantage spécifique suivant : elle permet, en amorçant la cristallisation sur un germe monocristallin, d'utiliser pour la croissance d'un cristal une quantité de matière extrêmement réduite.

C'est ainsi en particulier que nous avons pu à partir d'un gramme environ d'alumine dopée à l'isotope ^{17}O , élaborer un monocristal de 10 mm de longueur et 4 mm de diamètre, soit une perte de matière négligeable. La croissance a été amorcée sur un germe monocristallin et effectuée sous atmosphère d'argon.

Une étude de ce cristal par résonance paramagnétique électronique est actuellement en cours (39).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. E. GLASER et G. P. PLOETZ. — Symposium on « Temperature. Its Measurement and Control in Science and Industry » (American Institute of Physics), N. Y., 1961, Paper C, 5-1.
- (2) P. E. GLASER. — *Contemporary Physics*, 1963, 4, 3, 161.
- (3) T. P. DAVIS. — *The Carbon Arc Image Furnace*. Proc. Symposium High Temperature, Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif., 1956, p. 10-15.
- (4) R. COLLONGUES. — *L'Industrie Nationale*, 1960, p. 73.
- (5) R. COLLONGUES. — *Bull. Soc. Fr. Céramique*, 1960, 49, 37.
- (6) C. P. BUTLER. — Image Furnace Research, in *High Temperature Technology Symposium*, McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y., 1960, p. 1-28.
- (7) D. L. RICHARDSON. — *Proceedings of the Conference on Image Furnace Techniques*, Cambridge, Massachusetts, Plenum Press Inc., N. Y., 1964, p. 19.
- (8) A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES. — Brevet France n° 1434293, 1965.
- (9) Lampe XBO 6 500 W, Osram G. M. B. H. (Berlin).
- (10) J. INTRATER et S. HURWITT. — *Rev. Sci. Instr.*, 1961, 32, 905.
- (11) A. BOGANOV, V. RUDENKO et P. MAKAROV. — *Dokl. Akad. Nauk. URSS*, 1965, 5, 160, 1065.
- (12) L. GUICHET, R. DELMAS et J. J. TRILLAT. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1966, 262, 968.
- (13) A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES. — « Chambre haute température permettant l'étude d'échantillons jusqu'à 3 000° C ». Colloque sur les méthodes analytiques par rayonnement X, Montpellier, 1969.
- (14) A. REVCOLEVSCHI, J. HUBERT et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1969, 269, 265.
- (15) J. HUBERT, A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES. — Brevet France n° 6.914.280, 1969.
- (16) H. J. STOCKER et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1957, 244, 83.
- (17) H. J. STOCKER. — Thèse Paris, *Annales de Chimie*, 1960, 1467.
- (18) D. K. SMITH et C. F. CLINE. — *J. Amer. Cer. Soc.*, 1962, 5, 45, 249.
- (19) G. M. WOLTEN. — *J. Amer. Cer. Soc.*, 1963, 9, 46, 418.
- (20) M. FOËX. — « Investigations of Structure Transformations in Refractories », Science of Ceramics. 4th International Conference, Maastricht, 1967.
- (21) R. RUH et H. J. GARRET. — *J. Amer. Cer. Soc.*, 1967, 5, 257.
- (22) J. LEFEVRE, R. COLLONGUES et M. PEREZ Y JORBA. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1959, 249, 2329.
- (23) P. VILLEMENOT. — *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract.*, 1967, 4, 5.
- (24) J. FAUCHER. — Communication privée.
- (25) P. H. KECK et M. J. E. GOLAY. — *Phys. Rev.*, 1953, 89, 1297.
- (26) G. PETIT-LE DU et J. AUBREE. — *Rev. Phys. Appl.*, 1967, 2, 264.
- (27) C. KOOY et H. J. M. COUWENBERG. — *Philips Technical Review*, 1962, 23, 6, 161.
- (28) R. COLLONGUES, M. PEREZ Y JORBA, A. REVCOLEVSCHI et D. MICHEL. — Recherches préliminaires sur l'élaboration de monocristaux d'oxydes réfractaires à partir de l'état liquide. Société des Hautes Temp. et des Réfract. Séance du 4 mai 1965.
- (29) A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, 266, 1767.
- (30) F. C. FRANK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 5, 48.
- (31) J. R. JANOWSKI et H. CONRAD. — *Trans. A. I. M. E.*, 1964, 230, 717.
- (32) W. J. ALFORD et W. H. BAUER. — *Crystal Growth*, H. S. Peiser, Pergamon Press, Oxford, 1967, 71.
- (33) P. MARGOTIN. — *Croissance de composés minéraux monocristallins*. J. P. Suchet, Masson, Paris, 1969, 47.
- (34) K. R. JANOWSKI, E. J. STOFEL et A. B. CHASE. — Report n° TDR-469 (9250-01)-1. Laboratory Operations Aerospace Corporation El Segundo, California, 1964.
- (35) H. LAMBOT, L. VASSAMILLET et J. DEJACE. — *Acta Met.*, 1953, 1, 711.
- (36) A. GUINIER et J. TENNEVIN. — *Acta Cryst.*, 1949, 2, 133.
- (37) A. R. LANG. — *J. Appl. Phys.*, 1958, 29, 597.
- (38) A. R. LANG. — *Acta Cryst.*, 1959, 12, 249 ; *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1748.
- (39) En collaboration avec R. Cox (C. E. N. Grenoble).



